

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

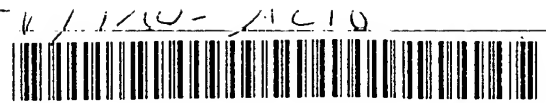
Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

12 **Offenl gungsschrift**
10 **DE 199 41 166 A 1**

51 Int. Cl.⁷:
C 08 L 23/20
C 08 L 23/22
C 08 L 9/00

21 Aktenzeichen: 199 41 166.2
22 Anmeldetag: 30. 8. 1999
43 Offenlegungstag: 4. 5. 2000

DE 199 41 166 A 1

30 Unionspriorität:
10-245133 31. 08. 1998 / JP
10-280185 01. 10. 1998 JP
10-353242 11. 12. 1998 JP
11-152008 31. 05. 1999 JP

71 Anmelder:
The Yokohama Rubber Co., Ltd., Tokio/Tokyo, JP

74 Vertreter:
HOFFMANN · EITLE, 81925 München

72 Erfinder:
Chino, Keisuke, Hiratsuka, Kanagawa, JP; Ikawa,
Masahiro, Hiratsuka, Kanagawa, JP; Onoi,
Hidekazu, Hiratsuka, Kanagawa, JP

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- 54 Polymer, enthaltend Isobutylen als wiederkehrende Einheit, und Gummizusammensetzung, enthaltend dasselbe
- 57 Modifiziertes Polybuten(polyisobutylen), das wiederkehrende Isobutylen-Einheiten enthält, und, in der Hauptkette, an den Enden und/oder den Seitenketten der Polymerkette freie Radikale, die bei Raumtemperatur und in der Gegenwart von Sauerstoff stabil sind, oder einer Halbesther-, Amid-, Oniumsalz- oder Imid-Struktur oder eine Säureanhydrid-Restgruppe aufweist sowie Gummizusammensetzung, enthaltend dasselbe.

= JP 2000/143732 22.12.13

DE 199 41 166 A 1

sentlich herabzusetzen.

Gemäß der vorliegenden Erfindung werden vorzugsweise freie Radikale, die bei Raumtemperatur und in der Gegenwart von Sauerstoff stabil sind, in das Polymer mit den wiederkehrenden Isobutylen-Einheiten, vorzugsweise in den Kettenenden, eingeführt. Beispiele solcher freier Radikale sind Nitroxid-, Hydrazyl-, Aryloxi- und Trityl-Radikale. Im übrigen sind das Polymer mit den wiederkehrenden Isobutylen-Einheiten, d. h. das Polymer, das aus der Polymerisation von Isobutylen als Monomer erhalten wird, wie auch sonstiges Polyisobutylen, Polybuten, Butylgummi, bromierter Butylgummi, Isobutylen-Maleatanhydrid-Copolymer, Isobutylen-p-Methylstyrol-p-Brommethylstyrol-Copolymer usw. bekannt. Natürlich soll das Polymer der vorliegenden Erfindung nicht auf diese Polymeren eingeschränkt sein.

Gemäß der vorliegenden Erfindung wird es, wie in den unten angegebenen Herstellbeispielen 1-1 bis 1-3 gezeigt, ermöglicht, das gewünschte Polymer zu erhalten, indem ein Polymer, das Isobutylen als wiederkehrende Einheiten aufweist, mit einer Verbindung zur Reaktion gebracht wird, das die freien Radikale aufweist. Bei der Reaktion ist es bevorzugt, das Polymer mit den wiederkehrenden Isobutylen Einheiten mit der freien Radikalverbindung an einer gewünschten Position, z. B. am Ende der Polymerkette, reagieren zu lassen, wobei diese mit reaktiven Gruppen modifiziert sind, um die Bindung zwischen Polymer und freier Radikalverbindung zu verursachen. Beispiele solcher reaktiver Gruppen sind eine Alkoxysilyl-, Säureanhydrid-, Estergruppe usw. Sie können in geeigneter Weise vom Fachmann ermittelt und ausgewählt werden. Ausserdem sind die Reaktionsbedingungen nicht besonders eingeschränkt.

Das Polybuten(polyisobutylen) gemäß der vorliegenden Erfindung wird in 100 Gew. Teile eines ganz allgemein in der Vergangenheit als Gummizusammensetzung verwendeten Gummiprodukts, insbesondere eines Ausgangsdiengummi, in einer Menge von 0,1 bis 100 und vorzugsweise von 1 bis 30 Gew. Teilen eingebracht und entsprechend komprimiert. Ist die Gehaltsmenge zu klein, besteht eine Tendenz dazu, daß sich kein wesentlicher zusätzlicher Effekt ergibt, ist sie dagegen zu groß, neigen Misch- und Walzbarkeit dazu, gering zu sein, und es wird ein Ausbluten, nach Vulkanisation, verursacht, um dadurch eine Klebrigkeit zurückzulassen.

Beim Einmischen von Kieselsäure in die Gummizusammensetzung der vorliegenden Erfindung ist es, genauso wie im Stand der Technik, beispielsweise möglich, ein Silan-Kupplungsmittel in einer Menge von 5 bis 30 Gew.-% der Gehaltsmenge der Kieselsäure zu verwenden. Ferner ist es, in diesem Fall, möglich, einen Silanol-Kondensationskatalysator in einer Menge von 0,05 bis 50 Gew.-% der Gehaltsmenge des Silan-Kupplungsmittels beizumischen. Das Silan-Kupplungsmittel für die Kieselsäure enthaltende Gummizusammensetzung der vorliegenden Zusammensetzung kann aus einem Silan-Kupplungsmittel ausgewählt sein, das gegebenenfalls bereits in der Vergangenheit für einen Kieselsäure-Füllstoff eingesetzt wurde. Als typische Beispiele können Vinyltrimethoxysilan, Vinyltriethoxysilan, Vinyltris(2-methoxyethoxy)silan, N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropylmethyldimethoxysilan, N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilan, 3-Aminopropyltriethoxysilan, 3-Glycidoxypropyltrimethoxysilan, 3-Glycidoxypropylmethyldimethoxysilan, 2-(3,4-Epoxycyclohexyl)ethyltrimethoxysilan, 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan, 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan, 3-Aminopropyltrimethoxysilan, Bis[3-(triethoxysilyl)propyl]tetrasulfid usw. genannt werden. Unter diesen ist Bis[3-(triethoxysilyl)propyl]tetrasulfid vom Standpunkt der Verarbeitbarkeit aus am meisten bevorzugt.

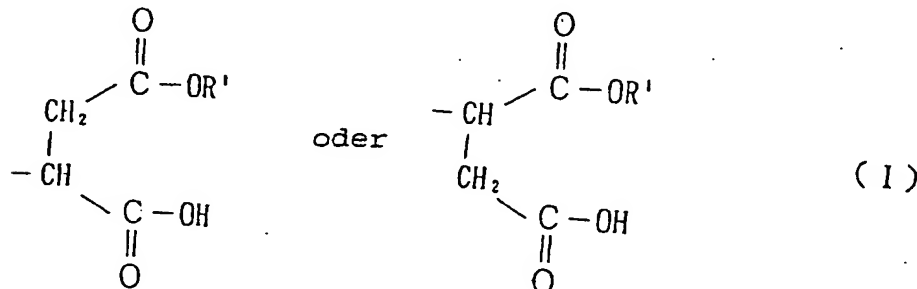
Die Gummizusammensetzung gemäß der vorliegenden Erfindung kann auch verschiedene Additive enthalten, die im allgemeinen für Gummi verwendet werden, wie Vulkanisations- oder Vernetzungsmittel, Vulkanisations- oder Vernetzungsbeschleuniger, verschiedene Typen von Ölen, Antioxidantien, Füllstoffe, plastifizierende und weichmachende Mittel. Die Mischung kann gemäß einem allgemeinen Verfahren geknetet und vulkanisiert werden, um eine Zusammensetzung herzustellen, die ihrerseits zur Vulkanisation oder Vernetzung verwendet werden kann. Die Gehaltsmengen der Additive können den Gehaltsmengen des Standes der Technik entsprechen, solange die Effekte der vorliegenden Erfindung dadurch nicht beeinträchtigt werden.

Die Gummizusammensetzung gemäß der vorliegenden Erfindung kann nicht nur für Reifen, sondern auch für Gurte, Schläuche, Gummi-Stoßabsorber, Rollen, Plattenbeläge, gummierten Stoff, Dichtmaterialien, Handschuhe, Stoßfänger und dgl. verwendet werden.

Gemäß der oben dargelegten zweiten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird es durch das modifizierte Polybuten(polyisobutylen), das Isobutylen als wiederkehrende Einheiten enthält und, in der Hauptkette, an den Enden und/oder an den Seitenketten seines Polymer mindestens eine Struktur aufweist, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus (A) einer Halbester-, (B) Amid-Säure-, (C) Oniumsalz- und (D) einer Inid-Struktur, ermöglicht, den $\tan\delta$ bei 0°C zu erhöhen und den $\tan\delta$ bei 60°C zu erniedrigen, ohne die Abriebbeständigkeit wesentlich herabzusetzen.

Gemäß der zweiten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird die oben gestellte Aufgabe gelöst, indem eine Halbester-Struktur (A) oder Amid-Säure-Struktur (B), eine Oniumsalz-Struktur (C) und/oder eine Inid-Struktur (D) in das Molekül des Polymer mit den wiederkehrenden Isobutylen-Einheiten (d. h. in der Hauptkette an den Enden und/oder den Molekülseitenketten des entsprechenden Polymer) vorzugsweise an den Enden der Polymerkette eingeführt werden.

Die Halbester-Struktur (A) (d. h. eine Struktur mit sowohl einer Ester- als auch einer Carboxylgruppe im Molekül) ist hauptsächlich aus einer Struktur der Formel (I) zusammengesetzt:



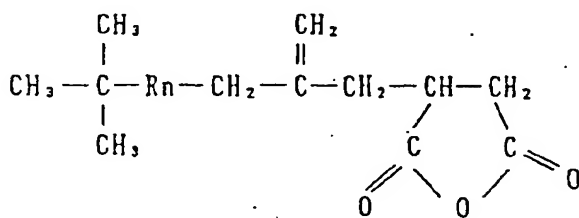
worin R^1 eine C_{1-25} -Kohlenwasserstoffgruppe, die ein Sauerstoff-, Stickstoff- oder Siliziumatom enthalten kann, vor-

die Abriebbeständigkeit wesentlich zu beeinflussen. Ist die Gehaltsmenge des Füllstoffs zu klein, wird ein Ausbluten von Füllstoff und modifiziertem Polybuten verursacht, und es werden ferner die mechanischen Eigenschaften der Gummizusammensetzungen an sich herabgesetzt. Ist des weiteren die Gehaltsmenge des modifizierten Polybuten(polyisobutylen) zu klein, wird der angestrebte Effekt nicht erhalten. Sind diese dagegen zu groß, verschlechtern sich Misch- und Walzbarkeit, und es verbleibt nach der Vulkanisation eine Klebrigkeit.

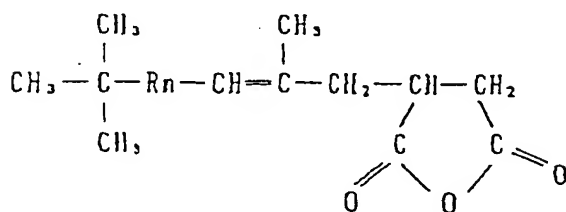
Gemäß der zweiten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird ferner eine Gummizusammensetzung bereitgestellt, umfassend (i) 100 Gew. Teile mindestens eines Typs von Dienbasiertem Gummi, (ii) mindestens 10 und vorzugsweise 15 bis 100 Gew. Teile mindestens eines Typs von Füllstoff, (iii) 0,1 bis 80 und vorzugsweise 1 bis 30 Gew. Teile mindestens eines modifizierten Polybuten(polyisobutylen) und (iv) 0,1 bis 80 und vorzugsweise 1 bis 30 Gew. Teile (a) eines Polybuten(polyisobutylen), enthaltend Isobutylen als wiederkehrende Einheiten und modifiziert mit einer Säureanhydridgruppe, und/oder (b) eines modifizierten Polybuten(polyisobuten), das Isobutylen als wiederkehrende Einheiten enthält und im Polymer mindestens ein freies Radikal aufweist, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Nitroxid-, Hydrazyl-, Aryloxi- und aus Trityl-Radikalen, die bei Raumtemperatur und in der Gegenwart von Sauerstoff stabil vorliegen. Diese Gummizusammensetzung verbessert auch in ähnlicher Weise die Affinität zum Füllstoff, wobei sich gleichzeitig die Verstärkung verbessert, und sie zeichnet sich bei den viskoelastischen Eigenschaften aus.

Auch in dieser Zusammensetzung gilt, daß, wenn die Gehaltsmenge des Füllstoffs zu klein ist, ein Ausbluten des modifizierten Polybuten verursacht und ferner die mechanischen Eigenschaften der Gummizusammensetzung an sich herabgesetzt werden. Ist ferner die Gehaltsmenge des modifizierten Polybuten(polyisobutylen) (iii) zu klein, kann der angestrebte Effekt nicht erhalten werden. Sind diese dagegen zu groß, verschlechtern sich die Misch- und Walzbarkeit, und es verbleibt nach der Vulkanisation eine Klebrigkeit. Ist ferner die Gehaltsmenge des modifizierten Polybuten(polyisobutylen) (iv) zu klein, kann der angestrebte Effekt nicht erhalten werden, und ist dieser dagegen zu groß, verschlechtern sich die Misch- und Walzbarkeit, und es verbleibt nach der Vulkanisation eine Klebrigkeit.

Das modifizierte Polybuten(polyisobutylen), das in der vorliegende Erfindung verwendeten Polymer mit den wiederkehrenden Isobutylen-Einheiten vorzugsweise an den Kettenenden Nitroxid-, Hydrazyl-, Aryloxi- und Trityl-Radikale aufweist, die bei Raumtemperatur und in der Gegenwart von Sauerstoff stabil sind, kann, wie z. B. in den unten angegebenen Herstellbeispielen gezeigt, durch Reaktion zwischen einem Polymer mit den wiederkehrenden Isobutylen-Einheiten und einer Verbindung, die freie Radikale aufweist, erhalten werden. Bei dieser Reaktion ist es bevorzugt, das Polymer mit den wiederkehrenden Isobutylen-Einheiten mit der freien Radikalverbindung an einer gewünschten Position, z. B. den Enden der Polymerkette, zur Reaktion zu bringen, wobei dasselbe mit einer reaktiven Gruppe modifiziert ist, um dadurch die Bindung der freien Radikalverbindungen zu verursachen. Beispiele der reaktiven Gruppe sind eine Alkoxy-, Säureanhydrid-, Estergruppe usw. Diese Reaktionen können in geeigneter Weise vom Fachmann ermittelt und ausgewählt werden. Ferner sind die entsprechenden Reaktionsbedingungen auch nicht besonders eingeschränkt. Das mit der Säureanhydridgruppe modifizierte Polybuten(polyisobutylen) ist hauptsächlich aus einem Maleinanhydrid-modifizierten Polybuten der Formeln (V) bis (VIII) zusammengesetzt:



(V)



(VI)

pyl)tetrasulfid vom Standpunkt der Verarbeitbarkeit aus am meisten bevorzugt.

Die Gummizusammensetzung gemäß der vorliegenden Erfindung kann, zusätzlich zu den obigen wesentlichen Bestandteilen, verschiedene Additive enthalten, die ganz allgemein für einen Reifen oder für weitere allgemeine Gummiverwendungsprodukte beigemischt werden, wie Vulkanisations- oder Vernetzungsmittel, Vulkanisations- oder Vernetzungsbeschleuniger, verschiedene Typen von Ölen, Antioxidantien und Weichmacher. Die Mischung kann mit einem allgemeinen Verfahren verknetet und vulkanisiert werden, um die Zusammensetzung zu erzeugen, die ihrerseits wiederum für eine Vulkanisation oder Vernetzung verwendet werden kann. Die Gehaltsmengen der Additive können den allgemeinen Gehaltsmengen des Standes der Technik entsprechen, so lange die Effekte der vorliegenden Erfindung nicht beeinträchtigt werden.

Die Gummizusammensetzung gemäß der vorliegenden Erfindung kann nicht nur für Reifen, sondern auch für Gurte, Schläuche, Gummi-Stoßabsorber, Rollen, Plattenbeläge, gummierten Stoff, Dichtmaterialien, Handschuhe, Stoßfänger und dgl. verwendet werden.

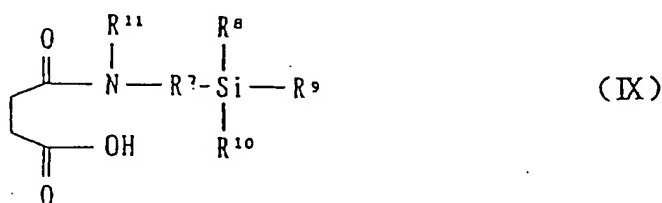
Gemäß der dritten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird das Alkoxysilan am Ende der Polymerkette oder in die Kette des Polyisobutylen eingebaut, wobei der mit einem Füllstoff erzielte Verstärkungseffekt verbessert wird, und es ist gleichzeitig herausgefunden worden, daß der Rest mit der Befähigung zur Bildung einer mit Wasserstoff reaktiven Bindung im Molekül (d. h. der "mit Wasserstoff bindungsfähige Rest") (z. B. die Carbonsäure-, Amid-, Ester-, Hydroxy- und Aminogruppe) in das Polymer eingebaut wird, wodurch der Verstärkungseffekt wegen der sogenannten Pseudo-Vernetzung zwischen den Gummimolekülen sowie die viskoelastischen Eigenschaften und die Abriebbeständigkeit verbessert werden.

Die bevorzugten Ausgestaltungen gemäß der dritten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind die folgenden:

(1) Ein Polymer, das Isobutylen als mindestens ein Monomer umfaßt und ein Alkoxysilan und mindestens einen mit Wasserstoff bindungsfähigen Rest, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus einer Carbonsäure-, Amid-, Ester-, Hydroxyl- und einer Aminogruppe, im Polymer aufweist.

(2) Ein Polymer, das Isobutylen als mindestens ein Monomer umfaßt und ein Alkoxysilan, Carbonsäure und Amid im Molekül aufweist.

(3) Ein Polymer, das Isobutylen als mindestens ein Monomer umfaßt und im oder am Ende des Moleküls die Struktur der Formel (IX) aufweist:



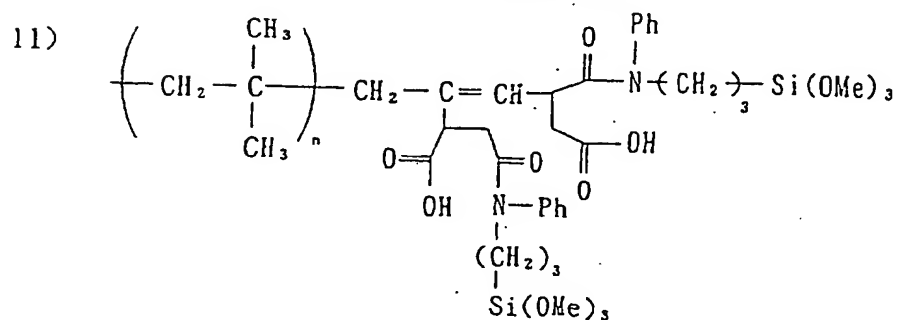
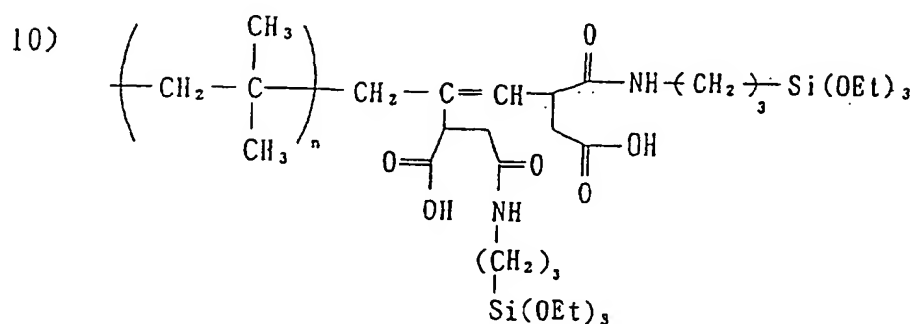
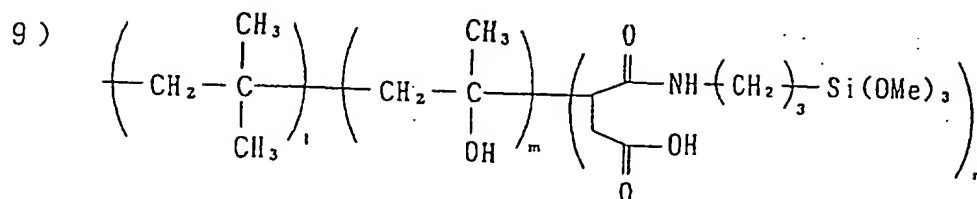
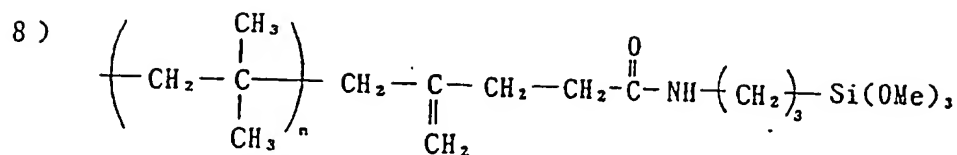
worin R⁷, R⁸, R⁹ und R¹⁰ gleich oder verschieden sein können. R⁷ eine zweibindige C₁₋₁₈-Kohlenwasserstoffgruppe, R⁹, R¹⁰ und R¹¹ eine C₁₋₁₈-Kohlenwasserstoffgruppe oder eine C₁₋₁₈-Alkoxygruppe und R¹¹ ein Wasserstoffatom oder eine C₁₋₁₈-Kohlenwasserstoffgruppe sind.

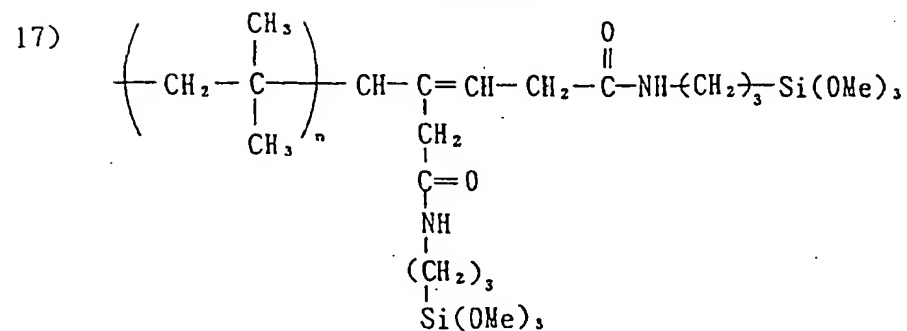
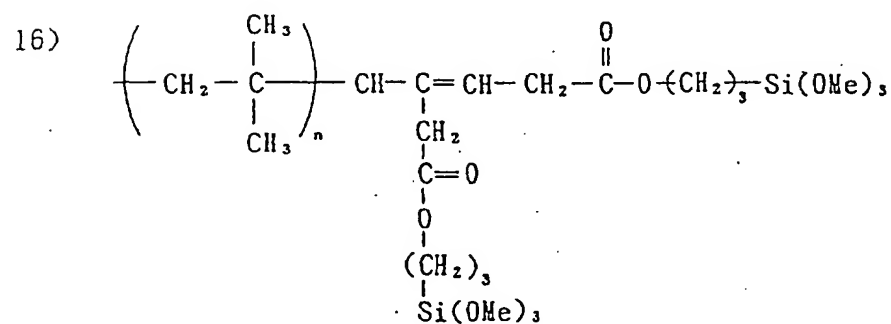
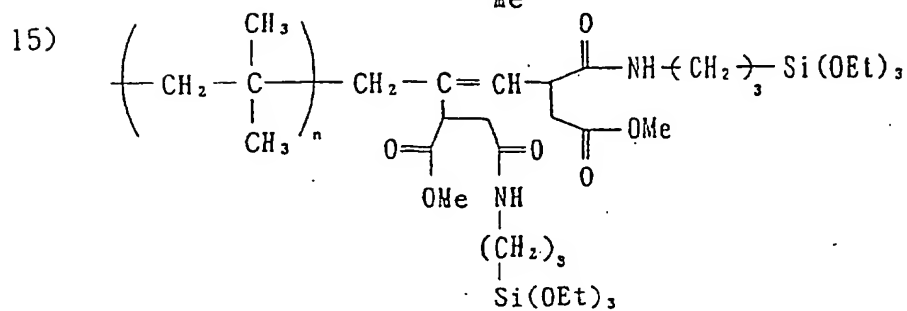
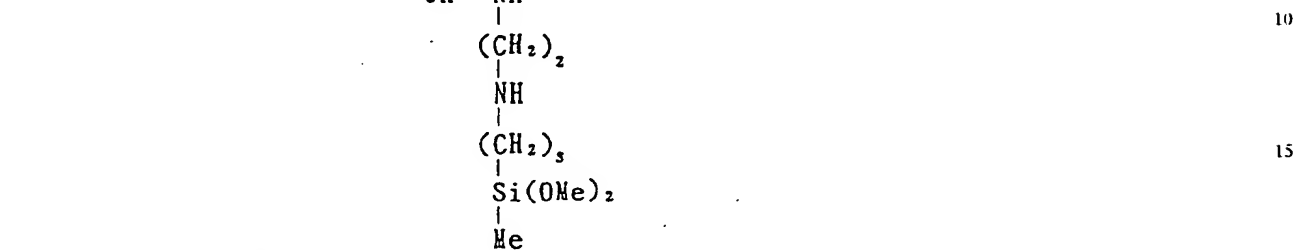
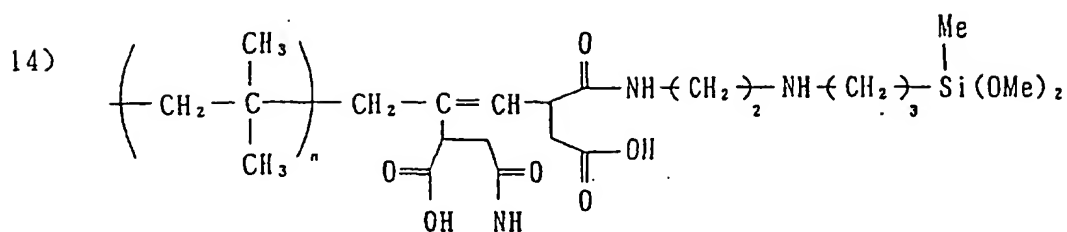
(4) Eine Gummizusammensetzung, umfassend mindestens ein oben genanntes Polymer.

Als Polymer mit Isobutylen als mindestens einem Monomer zur Verwendung in der vierten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung können Polyisobutylen, Polybuten, Butylgummi, bromierter Butylgummi, Isobutylen-Maleinanhydrid-Copolymer, Isobutylen-p-Methylstyrol-p-Brommethylstyrol-Copolymer usw. genannt werden. Diese können allein oder in einer Mischung davon verwendet werden.

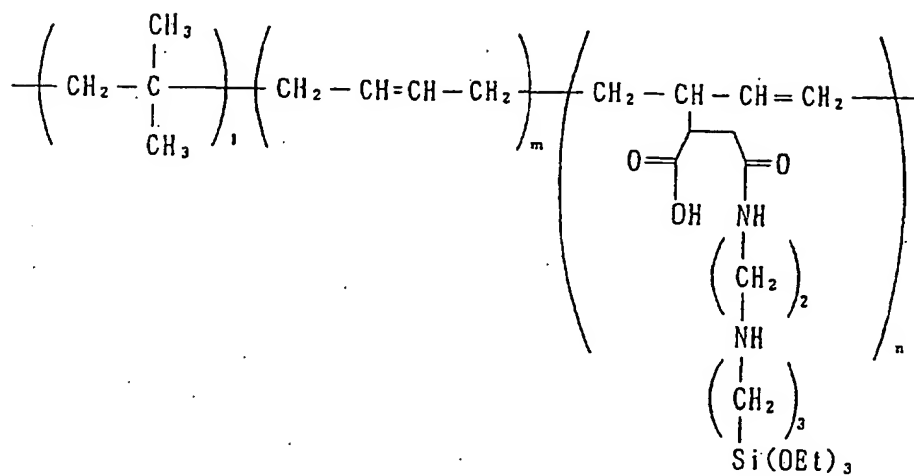
Das modifizierte Polybuten(polyisobutylene) gemäß der vorliegenden Erfindung wird durch Einbau von Verbindungen mit einem Alkoxysilan und der mit Wasserstoff bindungsfähigen Gruppe wie einer Carbonsäure-, Amid-, Ester-, Hydroxyl- und Aminogruppe am Ende oder im Inneren des oben genannten Polymer, das Isobutylene als mindestens ein Monomer enthält, mit im Stand der Technik gut bekannten Verfahren erhalten.

Typische Beispiele des modifizierten Polybuten(polyisobutylene) sind diejenigen mit den folgenden Strukturen in der Haupt-Einheit davon:

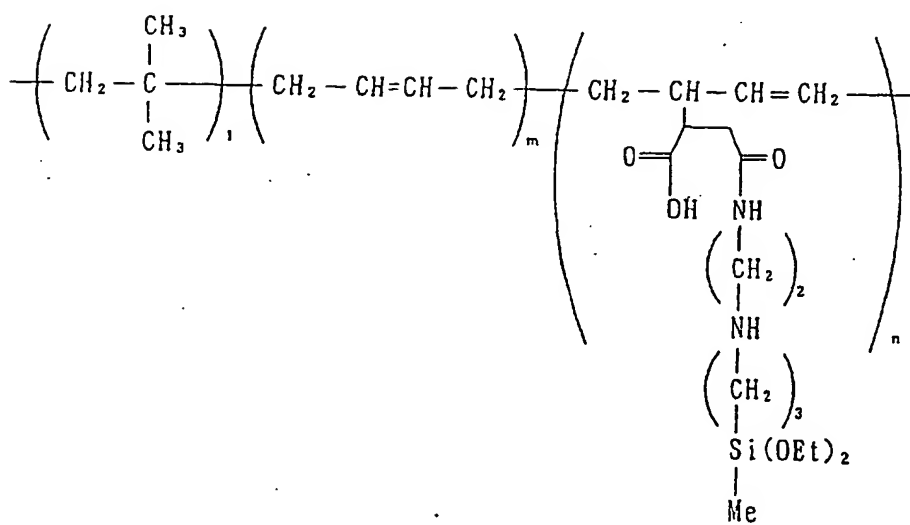




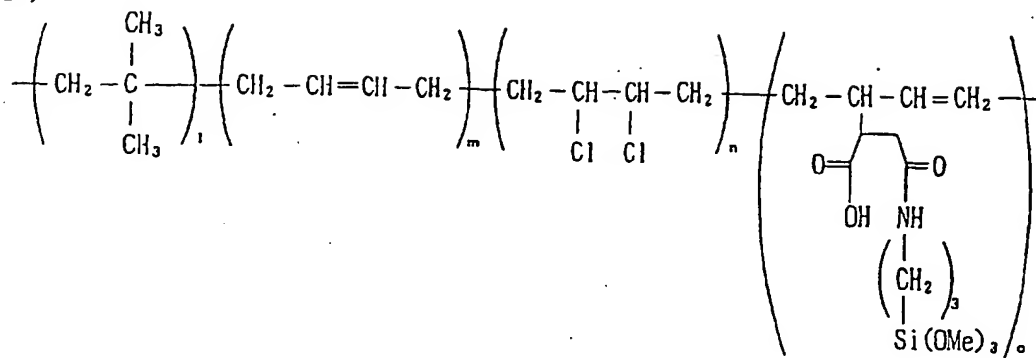
22)



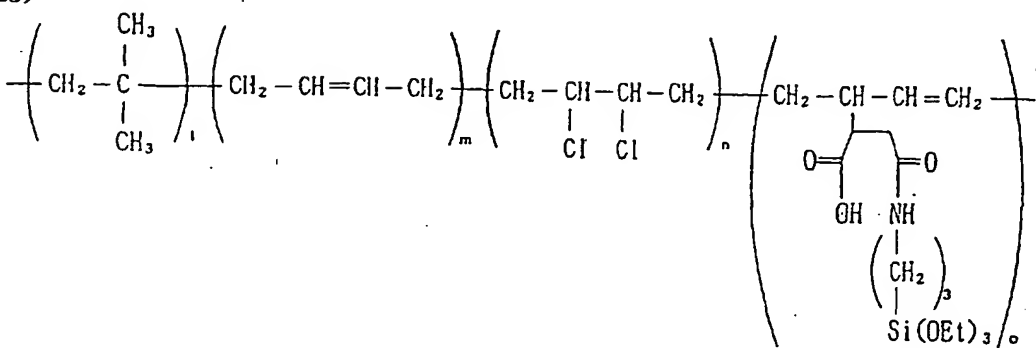
23)



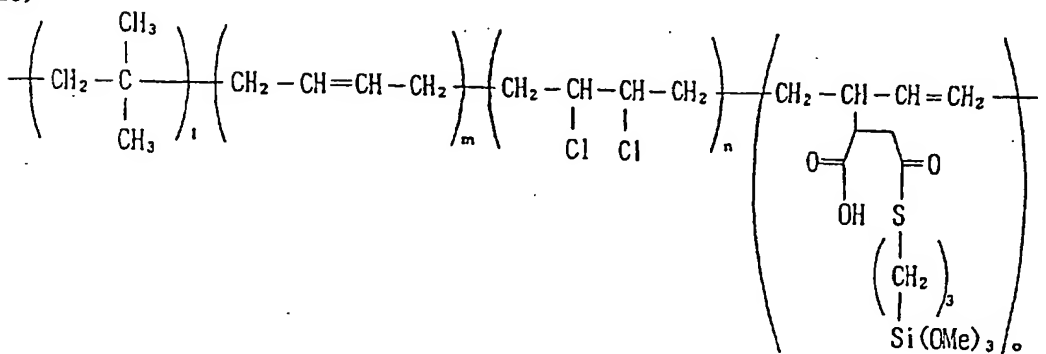
27)



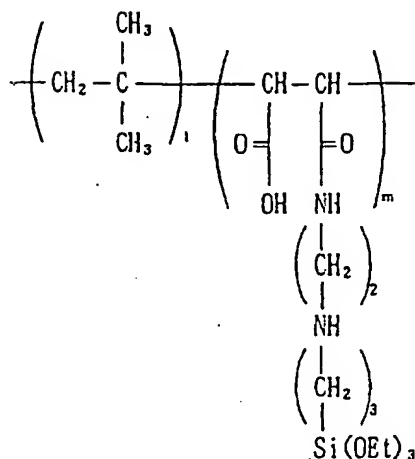
28)



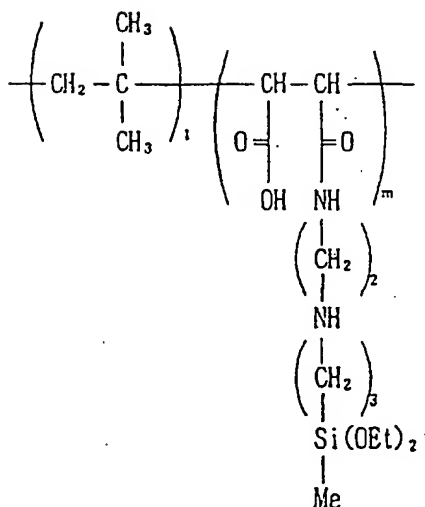
29)



34)



35)



In den obigen Formeln bedeuten Et -C₂H₅ (die Ethylgruppe), Me -CH₃ (die Methylgruppe) und Ph -C₆H₅ (die Phenylgruppe).

Das modifizierte Polybuten(polyisobutylen) gemäß der vorliegenden Erfindung wird mit 100 Gew. Teilen eines in der Vergangenheit ganz allgemein als Gummizusammensetzung verwendeten Gummi und insbesondere eines Ausgangsgummi in einer Menge von 0,1 bis 100 und vorzugsweise von 1 bis 50 Gew. Teilen komponentiert. Ist die Gehaltsmenge zu klein, besteht eine Tendenz dazu, daß kein erkennbarer angestrebter Effekt erzielt wird, ist sie dagegen zu groß, werden die Ausgewogenheit beim tanδ und die Abriebbeständigkeit in unerwünschter Weise herabgesetzt.

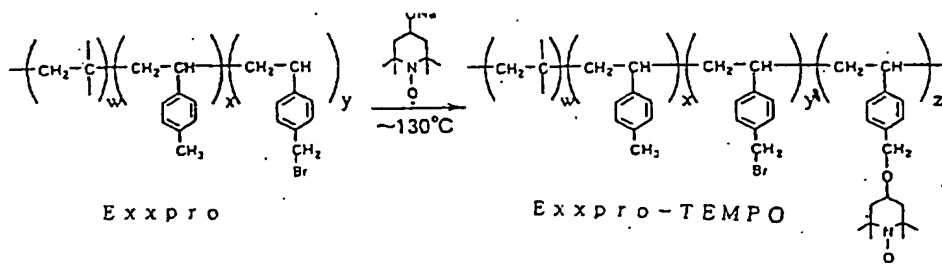
Die in der Gummizusammensetzung gemäß der vorliegenden Erfindung komponentierten Gummisorten sind Diengummisorten, die ganz allgemein in Gummizusammensetzungen in der Vergangenheit verwendet wurden. Insbesondere können, z. B., natürlicher Gummi (NR), verschiedene Butadien-Gummisorten (BR), verschiedene Styrol-Butadien-Copolymer-Gummisorten (SBR), Polyisopren Gummi (IR), Butylgummi (IIR), Acrylnitril-Butadien-Gummisorten, Styrol-Isopren-Copolymer-Gummisorten, Styrol-Isopren-Butadien-Copolymer-Gummisorten, Isopren-Butadien-Copolymer-Gummisorten usw. verwendet werden. Diese können alleine oder in einer Mischung davon eingesetzt werden.

Die Gummizusammensetzung der vorliegenden Erfindung enthält, als Füllstoff, Kohlenstoffruß bzw. Aktivkohle und/oder Kieselsäure, welche normalerweise in Gummizusammensetzungen komponentiert sind. Die Gehaltsmenge des Füllstoffs für den Gummi beträgt mindestens 10 und vorzugsweise 15 bis 120 Gew. Teile, bezogen auf 100 Gew. Teile Gummi. Ist die Gehaltsmenge des Füllstoffs für den Gummi zu klein, kann der notwendige Verstärkungseffekt für die Gummizusammensetzung nicht erzielt werden.

Bei Vermischung der Kieselsäure mit der Gummizusammensetzung gemäß der vorliegenden Erfindung ist es in derselben Weise wie im Stand der Technik beispielsweise möglich, ein Silan-Kupplungsmittel in einer Menge von 5 bis 30 Gew.-% der Gehaltsmenge der Kieselsäure mit zu verwenden. Es ist in diesem Fall auch möglich, einen Silanol-Kondensationskatalysator in einer Menge von 0,05 bis 50 Gew.-% der Gehaltsmenge des Silan-Kupplungsmittels beizumischen. Das Silan-Kupplungsmittel zur Verwendung in der Kieselsäure enthaltenden Gummizusammensetzung gemäß der vorliegenden Erfindung kann aus einem Silan-Kupplungsmittel ausgewählt sein, das auch in der Vergangenheit gegebenenfalls bereits für einen Kieselsäure-Füllstoff verwendet wurde. Als typische Beispiele können Vinyltrimethoxysilan, Vinyltriethoxysilan, Vinyltris(2-methoxyethoxy)silan, N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropylmethyldimethoxysilan, N-(2-

Press-Typ 10 Minuten lang verknetet, dann wurden 19,4 g (0,0243 Mol) Natriumsalz von 4-Hydroxy-TEMPO zugegeben, und es wurde bei 100 bis 120°C 1 h lang weitergeknetet, um Exxpro-TEMPO gemäß der folgenden Reaktionsgleichung zu ergeben.

Es sei angemerkt, daß die Reaktion auch mit bromiertem Butylgummi und chloriertem Butylgummi ähnlich abläuft. Die Reaktion wurde mit NMR verfolgt und bestätigt, und es wurde bestätigt, daß ein Methin-Peak bei ca. 4,4 ppm verschwand.



Beispiele I-1 bis I-2 und Vergleichsbeispiele I-1 bis I-5

In jeder der in Tabelle I-1 angegebenen Formulierungen (Gew. Teile) wurden die Bestandteile, ausgenommen der Vulkanisationsbeschleuniger und Schwefel, in einem 1,8 l Innennischer 3 bis 5 min lang verknetet. Der Vulkanisationsbeschleuniger und Schwefel wurden in einer offenen Walze von 8 Inch (ca. 20 cm) mit dem Master-Batch verknetet, das ausgetragen wurde, als die Temperatur $165 \pm 5^\circ\text{C}$ erreichte, um eine Gummizusammensetzung zu erhalten. Die unvulkanisierten Eigenschaften der erhaltenen Gummizusammensetzung wurde gemessen.

Als nächstes wurde die Zusammensetzung durch Verpressen in einer Form von $15 \times 15 \times 0,2$ cm bei 160°C über 20 min vulkanisiert, um das beabsichtigte Test-Stück (Gummiplatte) herzustellen, das dann zur Bewertung der vulkanisierten Eigenschaften herangezogen wurde.

Die Verfahren zur Messung der bewerteten physikalischen Eigenschaften waren die folgenden:

1) Mooney-Viskosität (ML_{1+4})

Die vorvernetzte Mischung wurde mit einem Mooney-Viskosimeter gemäß JIS K6300 zur Messung der Mooney-Viskosität gemessen. Die Messung wurde mit einem L-Rotor unter den Bedingungen einer Vorerhitzungszeit von 1 Minute, einer Rotordrehzeit von 4 Minuten und einer Temperatur von 100°C durchgeführt.

2) $\tan\delta$ (0°C und 60°C)

Rheographsolid, hergestellt von Toyo Seiki Seisakusho (Japan), wurde unter den Bedingungen einer Anfangsdehnung von 10%, einer dynamischen Dehnung von 2% und einer Frequenz von 20 Hz (Probenbreite: 5 mm) bei 0 oder 60°C gemäß dem Verfahren JIS H7002 angewandt.

3) Lambourn-Abrasion

Jede der erhaltenen verschiedenen Gummizusammensetzungen wurde bezüglich der Lambourn-Abrasion gemäß JIS K6264 gemessen. Dies wurde bei einer Last von 1,5 kg und einem Rutschverhältnis von 50% durchgeführt. Die Ergebnisse sind als Relativwerte angegeben, die zum Wert des Abriebbeständigkeitsindex von Vergleichsbeispiel I-1, der auf 100 festgelegt ist, indexiert sind.

Wie oben erklärt, werden mit jeder der Gummizusammensetzungen gemäß der vorliegenden Erfindung, umfassend Isobutylen, das im Molekül freie Radikale enthält, die bei gewöhnlicher Temperatur und in der Gegenwart von Sauerstoff stabil sind, der $\tan\delta$ (0°C) erhöht und der $\tan\delta$ (60°C) erniedrigt, ohne die Abriebbeständigkeit wesentlich herabzusetzen, und es werden somit das Naßbremsleistungsvermögen des Reifens und die Kraftstoffwirtschaftlichkeit verbessert, was bei einer Gummizusammensetzung für einen Reifen von Nutzen ist.

Beispiele II und Vergleichsbeispiele II

Die folgenden im Handel erhältlichen Produkte wurden für die in den Tabellen angegebenen Formulierungsbestandteile für die Formulierungen der folgenden Beispiele und Vergleichsbeispiele verwendet, ausgenommen das modifizierte Polybuten. Die Verfahren zur Messung der physikalischen Eigenschaften sind ebenfalls unten angegeben.

SBR: Nipol 1502 (von Nippon Zeon K. K., Japan)

Kohlenstoffruß: HAF Shoblack N339 (Showa Cabot K. K., Japan)

Kieselsäure: Nipsil AQ (von Nihon Silica Kogyo K. K., Japan)

Silan-Kupplungsmittel: Si69 (von Degussa)

Zinkoxid: Ginrei Zinc White R (von Toho Aen K. K., Japan)

Stearinsäure: Perlen aus Stearinsäure Kiri (von Nihon Yushi K. K., Japan)

Antioxidans: N-Phenyl-N'-(1,3-dimethylbutyl)-phenylendiamin

Schwefel: Öl-behandelter Schwefel (von Karuizawa Seirenscho, Japan)

Vulkanisationsbeschleuniger CZ: Noccelar CZ-G (von Ouchi Shinko Kagaku K. K., Japan)

Vulkanisationsbeschleuniger DPG: Noccelar D (von Ouchi Shinko Kagaku K. K., Japan)

Aromatisches Öl: Desolex Nr. 3 (von Showa Shell Sekiyu K. K., Japan)

$\tan\delta$ (0°C und 60°C)

Rheographsolid, hergestellt von Toyo Seiki Seisakusho (Japan), wurde unter den Bedingungen einer Anfangsdehnung von 10%, einer dynamischen Dehnung von 2% und einer Frequenz von 20 Hz (Probenbreite: 5 mm) bei 0 oder 60°C gemäß Verfahren JIS H7002 angewandt.

Abriebbeständigkeit (Index): 2-Serien-Lambourn-Test (Rutschverhältnis: 25%, Last: 5 kg, Zeit: 4 Minuten, Temperatur: RT, K-80 Mahlstein). Anzumerken ist, daß die Ergebnisse indexiert zum auf 100 festgelegten Wert von Vergleichsbeispiel II-1 angegeben sind.

Je größer der Wert, desto besser ist die angegebene Abriebbeständigkeit.

Beispiele II-1 bis II-4 und Vergleichsbeispiele II-1 bis II-2

Synthese von modifiziertem Polybuten

Zuerst wurden 76,53 g maleiertes Polybuten (von Nippon Petrochemicals, zahlendurchschnittliches Molekulargewicht: 2900, Maleierungsverhältnis: 70%) und 1,11 g (0,0185 Mol) Propanol oder 5,00 g (0,0185 Mol) Stearylalkohol erhitzt und bei 80°C 12 h lang gerührt, um sie reagieren zu lassen und den Propyl-Halbester-Typ von Polybuten (POII-PIB) oder den Stearyl-Halbester-Typ von Polybuten (SOH-PIB) zu ergeben (siehe die folgende Reaktionsgleichung). Die Reaktionsprodukte wurden mit IR analysiert, wobei bestätigt wurde, daß die Absorption von Carbonyl von 1715 cm^{-1} auf 1738 cm^{-1} verschoben war und die Reaktion ablief:

Tabelle II-1

	Vgl. Bsp. II-1	Bsp. II-1	Bsp. II-2	Vgl. Bsp. II-2	Bsp. II-3	Bsp. II-4
Formulierung (Gew. Teile)						
SBR	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Kohlenstoff HAF	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0
Kieselsäure	-	-	-	50,00	50,00	50,00
Si69	-	-	-	6,00	6,00	6,00
DEG	-	-	-	2,00	2,00	2,00
Zinkoxid	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00
Stearinsäure	1,00	1,00	1,00	2,00	2,00	2,00
Antioxidans	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
Aromatisches Öl	10,00	-	-	10,00	-	-
POH-PIB	-	10,00	-	-	10,00	-
SOH-PIB	-	-	10,00	-	-	10,00
Schwefel	2,10	2,10	2,10	1,70	1,70	1,70
Vulkanisations- beschleuniger CZ	1,00	1,00	1,00	2,00	2,00	2,00
Vulkanisationsbe- schleuniger DPG	-	-	-	1,00	1,00	1,00
Gesamt	169,10	169,10	169,10	204,70	204,70	204,70
Dehnungstyp- Viskoelastizität						
tan δ (0°C)	0,306	0,346	0,344	0,309	0,330	0,343
tan δ (60°C)	0,212	0,203	0,208	0,163	0,161	0,160
Abriebbeständig- keit (Index)	100	127	115	100	98	99

Beispiele II-5 bis II-8 und Vergleichsbeispiele II-3 bis II-4

Synthese von modifiziertem Polybuten

Zuerst wurden 76,53 g maleiertes Polybuten (von Nihon Sekiyu Kagaku K. K. Japan, zahlendurchschnittliches Molekulargewicht: 2900, Maleierungsverhältnis: 70%) und 1,153 g (0,0195 Mol) Propylamin oder 5,256 g (0,0195 Mol) Stearylamin erhitzt und bei 80°C 12 h lang gerührt, um den Propylamin-Typ von Polybuten (PNH-PIB) oder den Stearylamin-Typ von Polybuten (SNH-PIB) zu ergeben (siehe die folgende Reaktionsgleichung). Die Reaktionsprodukte wurden mit IR analysiert, wodurch bestätigt wurde, daß die Absorption von Carbonyl von 1715 cm⁻¹ zu 1712 cm⁻¹ verschoben wurde und die Reaktion ablief:

Tabelle II-2

	Vgl. Bsp. II-3	Bsp. II-5	Bsp. II-6	Vgl. Bsp. II-4	Bsp. II-7	Bsp. II-8
Formulierung (Gew.Teile)						
SBR	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Kohlenstoff HAF	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0
Kieselsäure	-	-	-	50,00	50,00	50,00
Si69	-	-	-	6,00	6,00	6,00
DEG	-	-	-	2,00	2,00	2,00
Zinkoxid	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00
Stearinsäure	1,00	1,00	1,00	2,00	2,00	2,00
Antioxidans	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
Aromatisches Öl	10,00	-	-	10,00	-	-
PNH-PIB	-	10,00	-	-	10,00	-
SNH-PIB	-	-	10,00	-	-	10,00
Schwefel	2,10	2,10	2,10	1,70	1,70	1,70
Vulkanisations- beschleuniger CZ	1,00	1,00	1,00	2,00	2,00	2,00
Vulkanisationsbe- schleuniger DPG	-	-	-	1,00	1,00	1,00
Gesamt	169,10	169,10	169,10	204,70	204,70	204,70
Dehnungstyp- Viskoelastizität						
tan δ (0°C)	0,306	0,350	0,342	0,309	0,347	0,345
tan δ (60°C)	0,212	0,210	0,202	0,176	0,172	0,174
Abriebbeständig- keit (Index)	100	112	111	100	98	99

Beispiele II-9 bis II-16 und Vergleichsbeispiel II-5 und II-6

Synthese von modifiziertem Polybuten

(i) Eine Mischung aus 502 g (0,3267 Mol) Maleat-terminiertem Polybuten (von Nihon Petrochemicals, Japan, zahlen-
durchschnittliches Molekulargewicht: 1260, Maleierungsverhältnis: 82%) und 44,8 g (0,3267 Mol) Aminobenzoesäure
wurde erhitzt und bei 150°C 2 h lang und bei 120°C 5 h lang gerührt. Das Verschwinden der Absorption des Säureanhydrid-Rings bei ca. 3 ppm wurde durch NMR belegt, und es wurde ferner belegt, daß die Reaktion ablief. Ferner wurden
12,53 g (0,212 Mol) Propylamin oder 57,14 g (0,212 Mol) Stearylamin zu 290,4 g (0,212 Mol) des Produkts gegeben,
und es wurde die Mischung erhitzt und bei 120°C 5 h lang gerührt, um modifiziertes Polybuten vom Propyloniumsalz-
Typ (PAO-PIB) oder modifiziertes Polybuten vom Stearyloniumsalz-Typ (SAO-PIB) zu ergeben (siehe die folgende Re-
aktionsgleichung). NMR belegte die Absorption von Carbonsäure bei ca. 8 ppm und das Verschwinden der Absorption
von Amin nahe 5 ppm, und es wurde belegt, daß die Reaktion ablief:

DE 199 41 166 A 1

nisierten Eigenschaften zu bewerten, d. h. den 50%-Modul, $\tan\delta$ (0°C und 60°C) und die Abriebbeständigkeit. Die Ergebnisse sind in Tabelle II-3 angegeben.

Tabelle II-3

	Vgl. Bsp. II-5	Bsp. II-9	Bsp. II-10	Bsp. II-11	Bsp. II-12
Formulierung (Gew. Teile)					
SBR	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Kohlenstoff HAF	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0
Kieselsäure	-	-	-	-	-
Si69	-	-	-	-	-
DEG	-	-	-	-	-
Zinkoxid	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00
Stearinsäure	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Antioxidans	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50
Aromatisches Öl	10,00	-	-	10,00	-
PAO-PIB	-	10,00	-	-	-
SAO-PIB	-	-	10,00	-	-
PAI-PIB	-	-	-	10,00	-
SAI-PIB	-	-	-	-	10,00
Schwefel	2,10	2,10	2,10	2,10	2,10
Vulkanisations- beschleuniger CZ	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Vulkanisationsbe- schleuniger DPG	-	-	-	-	-
Gesamt	168,60	168,60	168,60	168,60	168,60
Dehnungstyp- Viskoelastizität					
$\tan\delta$ (0°C)	0,324	0,367	0,345	0,360	0,358
$\tan\delta$ (60°C)	0,233	0,235	0,233	0,235	0,234
Abriebbeständig- keit (Index)	100	100	105	103	104

- (iii) SOH-PIB
Modifiziertes Polybuten, synthetisiert in Beispielen II-1 bis II-4
- (iv) SAO-PIB
Modifiziertes Polybuten, synthetisiert in Beispielen II-9 bis II-16
- (v) SNH-PIB
Modifiziertes Polybuten, synthetisiert in Beispielen II-5 bis II-8
- (vi) SAI-PIB
Modifiziertes Polybuten, synthetisiert in Beispielen II-9 bis II-16
- (vii) AS-PIB (Aminosilan-PIB)
100 g maleiertes Polybuten (zahlendurchschnittliches Molekulargewicht: 2900, Maleierungsverhältnis: 70% (von Nihon Sekiyu Kagaku K. K. (Japan)) und 9,13 g (0,0509 Mol) 3-Aminopropyltrimethoxysilan (A1110 von Nippon Unicar) wurden erhitzt und bei 80°C 12 h lang zur Synthese gerührt. Die Reaktionsprodukte wurden mit IR analysiert, wodurch belegt wurde, daß die Absorption des Carbonyl von 1715 cm⁻¹ auf 1738 cm⁻¹ verschoben wurde und die anschließende Reaktion ablief.

Herstellung einer Probe

Die Bestandteile jeder der in Tabelle II-4 angegebenen Formulierungen (Gewichtsteile), ausgenommen der Vulkanisationsbeschleuniger und Schwefel, wurden in einem 1,8 l Innenmischer 3 bis 5 min lang verknetet. Der Vulkanisationsbeschleuniger und Schwefel wurden in einer offenen Walze von 8 Inch (ca. 20 cm) durch Kneten in das Master-Batch eingebracht, das ausgetragen wurde, als die Temperatur 165 ± 5°C erreichte, um eine Gummizusammensetzung zu erhalten.

Dann wurde die Zusammensetzung durch Pressen in einer Form von 15 × 15 × 0,2 cm bei 160°C 20 min lang vulkanisiert, um das beabsichtigte Test-Stück (Gummiplatte) herzustellen, welches dann dazu herangezogen wurde, um die vulkanisierten Eigenschaften zu bewerten, d. h. den 50%-Modul, tanδ (0°C und 60°C) und die Abriebbeständigkeit. Die Ergebnisse sind in Tabelle II-4 angegeben:

Tabelle II-4 (Fortsetzung)

	Vgl. Bsp. II-8	Bsp. II- 23	Bsp. II- 24	Bsp. II- 25	Bsp. II- 26	Bsp. II- 27	Bsp. II- 28	Bsp. II- 29
Formulierung (Gew. Teile)								
SBR	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Kieselsäure	50,00	50,00	50,00	50,00	50,00	50,00	50,00	50,00
Si69	6,00	6,00	6,00	6,00	6,00	6,00	6,00	6,00
DEG	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
Kohlenstoff HAF	-	-	-	-	-	-	-	-
Zinkoxid	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00
Stearinsäure	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
Antioxidans	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50
Aromatisches Öl	10,00	-	-	-	-	-	-	-
PIB-Maleid	-	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	4,00
TEMPO-PIB	-	5,00	-	-	-	-	-	1,00
SAO-PIB	-	-	5,00	-	-	-	-	1,00
SAO-PIB	-	-	-	5,00	-	-	-	1,00
SNH-PIB	-	-	-	-	5,00	-	-	1,00
SAI-PIB	-	-	-	-	-	5,00	-	1,00
AS-PIB	-	-	-	-	-	-	5,00	1,00
Schwefel	1,70	1,70	1,70	1,70	1,70	1,70	1,70	1,70
Vulkanisations- beschleuniger CZ	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
Vulkanisationsbe- schleuniger DPG	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Gesamt	179,20	179,20	179,20	179,20	179,20	179,20	179,20	179,20
Dehnungstyp- Viskoelastizität								
tanδ (0°C)	0,310	0,350	0,349	0,343	0,356	0,355	0,354	0,350
tanδ (60°C)	0,129	0,130	0,129	0,130	0,129	0,127	0,129	0,129
Abriebbeständigkeit (Index)	100	100	99	102	100	101	102	102

Wie oben dargelegt, werden, gemäß der vorliegenden Erfindung, durch Einmischen eines Säureanhydrid-modifizierten Polybuten(polyisobutylen) in einen Dien-basierten Gummi die Ausgewogenheit beim tanδ (d. h. das Greifvermögen

Tabelle III-1

	Vgl. Bsp. III-1	Bsp. III- 1	Bsp. III- 2	Bsp. III- 3
Formulierung (Gew. Teile)				
Öl-gestreckter SBR *1	137,50	123,75	137,50	123,75
Kohlenstoffruß *2	50,00	50,00	-	-
Kieselsäure *3	-	-	75,00	75,00
Silan-Kupplungsmittel *4	-	-	6,00	6,00
Zinkoxid *5	3,00	3,00	3,00	3,00
Stearinsäure *6	1,00	1,00	2,00	2,00
Ethylenglycol	-	-	2,00	2,00
Antioxidans 6C *7	2,00	2,00	2,00	2,00
modifiziertes Polybuten	-	10,00	-	10,00
Schwefel *8	2,10	2,10	1,70	1,70
Vulkanisationsbeschleuniger CZ *9	1,00	1,00	2,00	2,00
Vulkanisationsbeschleuniger DPG *10	-	-	1,00	1,00
Gesamt	196,60	192,85	232,85	228,45
unvulkanisierte physikalische Eigenschaft				
Mooney-Viskosität				
Anfängliches Drehmoment	82,0	80,0	111,4	143,8
ML ₁₊₄	55,4	50,4	81,2	93,4
vulkanisierte physikalische Eigenschaft				
Dehnungstyp-Viskoelastizität				
tanδ (0°C)	0,360	0,425	0,403	0,460
tanδ (60°C)	0,187	0,200	0,178	0,176
Abriebbeständigkeit (Index)	100,0	114,5	100,0	102,1

(Anmerkungen:)

*1 Öl-gestreckter SBR: Nipol 9520 (Nippon Zeon K. K., Japan)

*2 Kohlenstoffruß: DIA I (Mitsubishi Kagaku K. K., Japan)

*3 Kieselsäure: Nipzil AQ (Nihon Silica K. K., Japan)

*4 Silan-Kupplungsmittel: Si 69 (Degussa) (chemische Bezeichnung: Bis[3-(triethoxysilyl)propyl]tetrasulfid)

*5 Zinkoxid: Ginrei Zinkoxid R (Toho Aen K. K., Japan)

*6 Stearinsäure: industrielle Stearinsäure (Nihon Yushi K. K., Japan)

*7 Antioxidans 6C: N-Phenyl-N'-(1,3-dimethylbutyl)-p-phenyldianilin (Sumitomo Kagaku K. K., Japan)

*8 Schwefel, pulverisierter Schwefel (Karuizawa Seirensho, Japan)

*9 Vulkanisationsbeschleuniger CZ: Noccelar C2-G (Ouchi Shinko Kagaku K. K., Japan) (chemische Bezeichnung: N-Cyclohexyl-2-benzthiazylsulfenamid)

*10 Vulkanisationsbeschleuniger DPG: Noccelar-D (Ouchi Shinko Kagaku K. K., Japan) (chemische Bezeichnung: Di-phenylguanidin)

Wie aus den in Tabelle III-1 angegebenen Ergebnissen klar ersichtlich, weisen die Gummizusammensetzungen, d. h. Beispiele II-1 und III-2, die das modifizierte Polybuten gemäß der vorliegenden Erfindung enthalten, das darin komprimiert ist, ausgezeichnete Mooney-Viskosität, eine ausgezeichnete Ausgewogenheit beim tanδ und eine extrem verbesserte Abriebbeständigkeit auf, verglichen mit den Gummizusammensetzungen, die kein modifiziertes Polybuten enthalten (d. h. Vergleichsbeispiele III-1 und III-2).

Wie oben dargelegt, zeigt und ergibt die Gummizusammensetzung gemäß der vierten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung, welche das Polymer mit dem Alkoxysilan und den mit Wasserstoff bindungsfähigen Rest am Ende des Moleküls oder im Inneren des Moleküls enthalten, verbesserte viskoelastische Eigenschaften und Abriebbeständigkeit, und sie eignen sich daher als Gummizusammensetzung für einen Reifen usw.

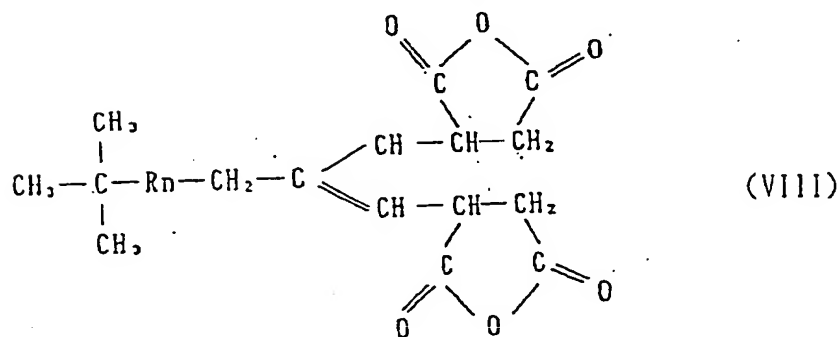
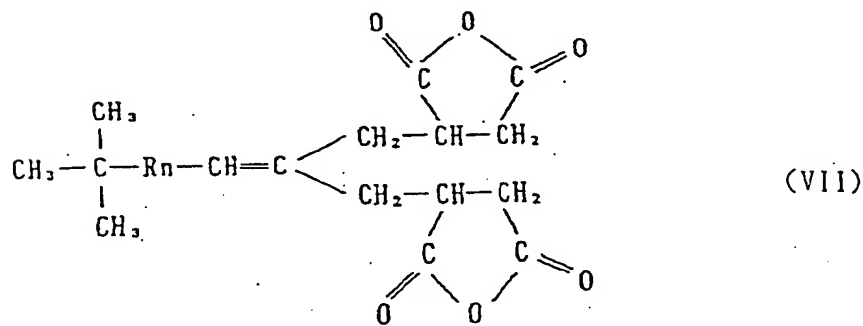
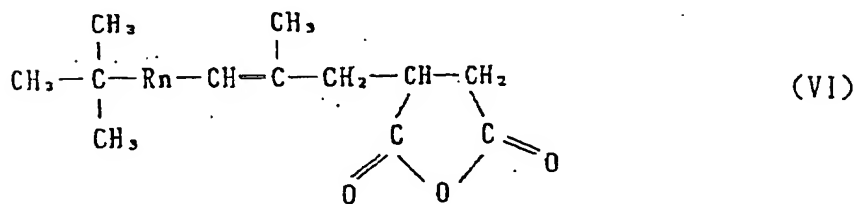
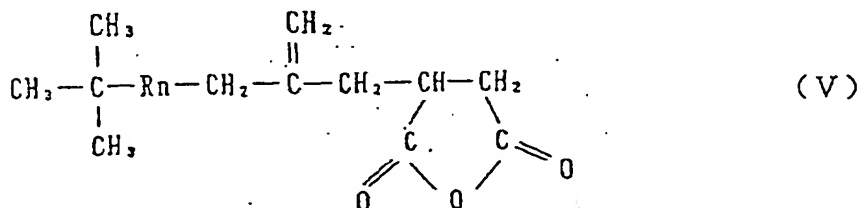
Patentansprüche

1. Polymer, das Isobutylen als wiederkehrende Einheiten umfaßt und, in der Hauptkette, am Ende und/oder der Seitenkette seiner Polymerkette mindestens ein freies Radikal aufweist, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Nitroxid-, Hydrazyl-, Aryloxi- und aus Trityl-Radikalen, die bei Raumtemperatur und in der Gegenwart von Sauerstoff stabil sind.
2. Polymer gemäß Anspruch 1, worin an seinem Kettenende mindestens ein freies Radikal vorliegt, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Nitroxid-, Hydrazyl-, Aryloxi- und aus Trityl-Radikalen, die bei Raumtemperatur und in der Gegenwart von Sauerstoff stabil sind.
3. Polymer gemäß Anspruch 1 oder 2, worin das Polymer mit dem Isobutylen als wiederkehrende Einheiten Polysisobutylen, Polybuten, Butylgummi, bromierter Butylgummi, Isobutylen-Maleinanhydrid-Copolymer oder Isobutylen-p-Methylstyrol-p-Brommethylstyrol-Copolymer ist.
4. Polymer gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, das mindestens einen Alkoxysilan-Rest in seiner Polymerkette

lybuten(polyisobutylen) gemäß einem der Ansprüche 6 bis 10.

12. Gummizusammensetzung, umfassend (i) 100 Gew. Teile mindestens eines Ausgangsjunggummi, (ii) mindestens 20 Gew. Teile mindestens eines Füllstoffes, (iii) 0,1 bis 8 Gew. Teile mindestens eines modifizierten Polybuten(polyisobutylen) gemäß einem der Ansprüche 6 bis 10 und (iv) 0,1 bis 80 Gew. Teile eines (a) Polybuten(polyisobutylen), das Isobutylen als wiederkehrende Einheiten enthält und mit einer Säureanhydrid-Gruppe modifiziert ist, und/oder (b) eines modifizierten Polybuten(polyisobutylen), das Isobutylen als wiederkehrende Einheiten enthält und, in seinem Molekül, mindestens ein freies Radikal aufweist, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Nitroxid-, Hydrazyl-, Aryloxi- und aus Trityl-Radikalen, die bei Raumtemperatur und in der Gegenwart von Sauerstoff stabil sind.

13. Gummizusammensetzung gemäß Anspruch 12, worin das mit der Säureanhydrid-Gruppe modifizierte Polybuten (polyisobutylene), als Hauptkomponente, mindestens ein Maleinanhydridmodifiziertes Polybuten der Formeln (V) bis (VIII) umfaßt:



worin R ein C₄-Kohlenwasserstoffbruchstück und n eine ganze Zahl von 1 bis 1000 sind.

14. Polymer, das Isobutylen als mindestens ein Monomer umfaßt und ein Alkoxysilan und mindestens einen mit Wasserstoff bindungsfähigen Rest, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus einer Carbonsäure-, Amid-, Ester-, Hydroxyl- und aus einer Aminogruppe, in seiner Polymerkette aufweist.

15. Polymer gemäß Anspruch 14, worin das genannte Alkoxysilan am Ende des Moleküls vorliegt.

16. Polymer gemäß Anspruch 14, worin die genannten Alkoxysilan-, Carbonsäure- und Anhydride in der Polymerkette vorliegen.

17. Polymer gemäß Anspruch 14, das Isobutylen als mindestens ein Monomer umfaßt und in seinem Polymer die Struktur der Formel (IX) aufweist: